

University of Groningen

Pattern Formation in organic monolayers

Schuurmans, Norbert

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2006

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Schuurmans, N. (2006). *Pattern Formation in organic monolayers*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

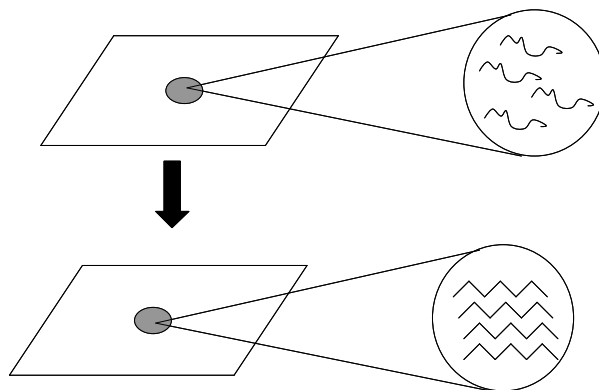
Samenvatting

Chemie is de wetenschap der materie. Chemici gaan er van uit dat materie is opgebouwd uit molekulen, die weer zijn opgebouwd uit atomen. Echter, de stap naar allerlei nuttige materialen vereist een vaak zeer specifieke constitutie van deze molekulen. Dit is chemie voorbij het molekuul, voorbij de covalente binding. Het besef dat er in dit bereik veel te ontdekken valt, is vanaf de jaren tachtig steeds sterker geworden, en er is zelfs een aparte naam voor bedacht: supramoleculaire chemie.

In de supramoleculaire chemie draait het om de wisselwerking tussen de molekulen. Zoals twee molekulen met dezelfde brutoformule, zeer verschillende eigenschappen kunnen hebben, zo kunnen moleculaire aggregaten, bestaande uit dezelfde molekulen, zeer verschillend zijn. In dit proefschrift staat een speciaal soort aggregaat centraal: de monolaag.

Zoals de naam zegt is dit een film, slechts een molekuul dik, die zich in twee dimensies uitstrekt. Aangezien wij ons in een (minimaal) drie dimensionale wereld bevinden, is een 2-dimensionale structuur vrij bijzonder. Zij vormt zich bij voorkeur aan een grensvlak tussen twee fasen. Dit kan een vloeibaar-vloeibaar grensvlak zijn, of een vast-vloeibaar grensvlak.

De monolagen, beschreven in dit proefschrift vormen zich op het vloeibaar-vaste grensvlak d.m.v. physisorptie. Dat wil zeggen dat er geen covalente bindingen gevormd worden tussen de vaste fase (het substraat) en de molekulen in het aggregaat. Het substraat vormt als het ware een sjabloon, waarop de monolaag kan groeien. Dit groeiproces staat bekend onder de naam zelf-assemblage.



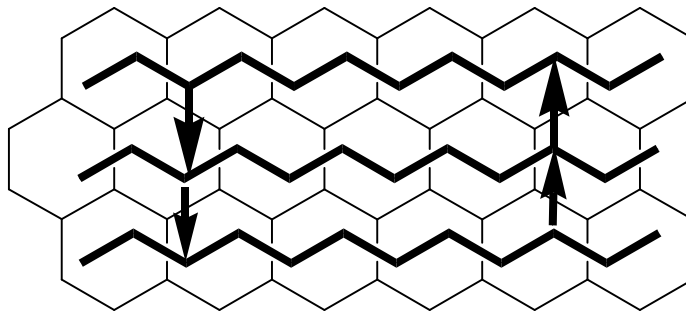
Figuur 1. De vorming van fysisch gesorbeerde monolagen.

Dit proefschrift beschrijft een aantal methodes om zelf-assemblerende moleculaire systemen te maken op het vloeibaar-vaste grensvlak. Het grote belang van grensvlakken in chemie, fysica en biologie maakt dit tot een uitdagend project.

De titel van dit proefschrift luidt "Pattern formation in organic monolayers", ofwel patroonvorming in organische monolagen. Monolagen zijn hierboven geïntroduceerd. Organisch slaat op het soort molekulen dat hierbij gebruikt wordt. De meest interessante term uit de titel is echter "patroonvorming". Indien de

molekulen evenwijdig aan een oppervlak adsorberen, kan de vorming van een monolaag gezien worden als een proces gelijkaardig aan het betegelen van een muurtje, maar dan op nanoschaal.

Zoals tegeltjes in een veelheid aan patronen gelegd kunnen worden, zo kunnen molekulen (adsorbenten) in een veelheid aan patronen assembleren op een oppervlak. De vorm van de molekulen is hierbij zeer belangrijk. Een voorbeeld is de assemblage van alkyl fragmenten (figuur 2).



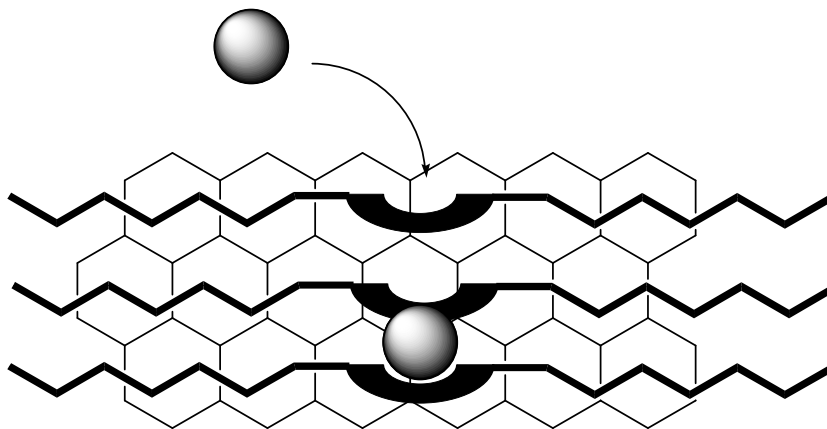
Figuur 2. Adsorptie van alkylfragmenten, met interacties tussen de ketens, op het grafiet rooster.

Het aardige is nu dat deze patronen intrinsiek reeds besloten liggen in de moleculaire eigenschappen. Dientengevolge kunnen de structurele eigenschappen van het aggregaat geprogrammeerd worden op het moleculaire niveau. Dit is derhalve een hiërarchie overschrijdende bezigheid. Na het aanbrengen van een oplossing met de adsorbenten hoeft er niets gedaan te worden van de kant van de chemicus: het patroon ontstaat vanzelf.

Om de vergelijking met het bedekken van een muur nog wat verder te trekken: men kan er voor kiezen in plaats van tegeltjes, een egaal behang te gebruiken, en daar vervolgens een patroon op te schilderen. Zoiets is ook mogelijk bij het vormen van monolagen. Indien de molekulen in de monolaag wel covalente bindingen vormen met het substraat, men spreekt dan van een chemisch gesorbeerde laag, verkrijgt men een egaal gevormd tapijtje, waarin vervolgens patroontjes gemaakt kunnen worden.

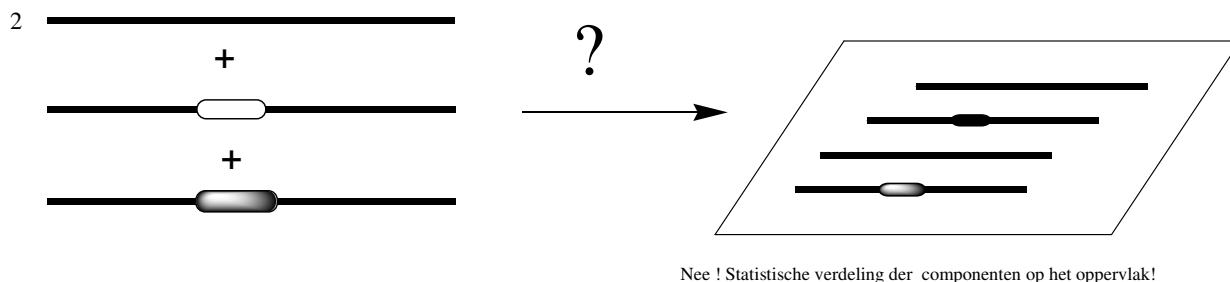
In dit proefschrift worden beide methoden kort met elkaar vergeleken in hoofdstuk 2. Met name het verschil tussen zelf-assemblage (een laag-hoog benadering) en de hoog-laag benaderingen voor patroonvorming in chemisch gesorbeerde lagen wordt hier behandeld. De rest van het proefschrift behandelt diverse aspecten van de intrinsieke patroonvorming in fysisch gesorbeerde lagen.

In hoofdstuk 3, worden monolagen behandeld die gevormd worden door gefunctionaliseerde adsorbenten. Vergelijk deze molekulen met latjes, die een haakje bevatten, waaraan vervolgens iets opgehangen kan worden. In het tweede deel van hoofdstuk 3 zal de modificatie (het ophangen!) besproken worden. Het zal duidelijk worden dat de manier waarop deze molekulen ontworpen worden, een grote invloed heeft op het uiteindelijk welslagen van de operatie.



Figuur 3. Monolaag van gefunctionaliseerde adsorbenten. Onderwerp van hoofdstuk 3.

In hoofdstuk 4 gaat het om een ander aspect. Hoe kunnen latjes van verschillende vorm samen gelegd worden, zodanig dat ze netjes om en om liggen. Er zal aangetoond worden dat het mengproces tot op zekere hoogte gestuurd kan worden door op moleculaire schaal de potentiële interacties op een slimme manier in te programmeren. Tevens zal het duidelijk worden dat het vormen van een patroon met 2 constituenten, gedeeltelijk buiten de mogelijkheden valt, hetgeen terug te voeren is op de manier (zelf-assemblage) waarop het lattenbodempje tot stand komt.



Figuur 4. Monolaag gevormd met meerdere componenten. Er is geen controle over de precieze distributie van de componenten.

In het aanschijn van deze problematiek, zal een mogelijke oplossing worden aangedragen, die vervolgens in de hoofdstukken 5 en 6 verder uitgewerkt wordt. Deze oplossing behelst het covalent verbinden van de latjes, zodanig dat deze kunnen vouwen in hele specifieke vormen. De gevouwen latjes, zouden vervolgens weer moeten kunnen assembleren op een oppervlak. Deze structuur vertoont de nodige gelijkenis met een assemblage motief, dat reeds bekend is uit de levende natuur: de β -sheet.

Dit patroon komt men onder andere tegen in eiwitten. Aangezien de vouwing van eiwitten van cruciaal belang is voor de manier waarop zij hun werk doen, en dit proces nog allerm minst in detail begrepen wordt, kunnen zelf-assemblerende gevouwen structuren op een grensvlak als een model-systeem beschouwd

worden, hetgeen de relevantie van het onderzoek beschreven in dit proefschrift in een bredere context plaatst.

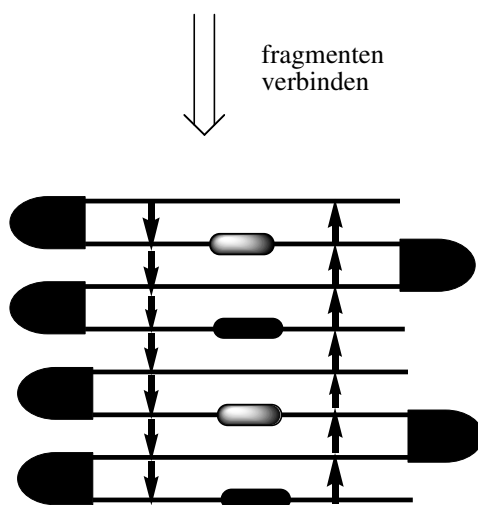


Figure 5. De laterale distributie van functionaliteit kan, in principe, gecontroleerd worden door middel van vouwende adsorbenten (foldameren).

Tenslotte, wil ik de lezer er op wijzen dat het onderzoek beschreven in dit proefschrift op meerdere nivo's zich op een grens bevindt. Niet alleen vormen de structuren zich op de grens van een vloeibare en een vaste fase, ook worden aspecten van meerdere disciplines verenigd. Zo gezien speelt dit onderzoek op het grensvlak van chemie, fysica en biologie. Organische synthese, fysische karakterisatie, en gebruik van computermodellen, dienen op elkaar afgestemd te worden teneinde deze fascinerende aggregaten te realiseren. Naar mijn stellige overtuiging derhalve komt het werk beschreven in dit boekje aan het motto van deze universiteit: "werken aan de grenzen van het weten" ten volle tegemoet.